

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : B01J 23/83, 23/34, 23/10	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 96/21506 (43) Date de publication internationale: 18 juillet 1996 (18.07.96)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/00039 (22) Date de dépôt international: 10 janvier 1996 (10.01.96) (30) Données relatives à la priorité: 95/00344 13 janvier 1995 (13.01.95) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE-POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR). (72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): BLANCHARD, Gilbert [FR/FR]; 5, allée des Acacias, F-60330 Lagny-le-Sec (FR). QUEMERE, Eric [FR/FR]; 11 bis, rue du Martray, F-95240 Corneilles-en-Parisis (FR). TOURET, Olivier [FR/FR]; 20, rue Général-Guillaumat, F-17000 La Rochelle (FR). VIS-CIGLIO, Valérie [FR/FR]; 32, rue La-Fontaine, F-75016 Paris (FR). (74) Mandataire: DUBRUC, Philippe; Rhône-Poulenc Chimie, 25, quai Paul-Doumer, F-92408 Courbevoie Cédex (FR).	(81) Etats désignés: AU, BR, CA, CN, FI, JP, KR, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i> <i>Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>	
(54) Title: CATALYTIC COMPOSITION BASED ON CERIUM OXIDE AND MANGANESE, IRON OR PRASEODYMIUM OXIDE, METHOD FOR PREPARING SAME AND USE THEREOF IN MOTOR VEHICLE POST-COMBUSTION CATALYSIS (54) Titre: COMPOSITION CATALYTIQUE A BASE D'OXYDE DE CERIUM ET D'OXYDE DE MANGANESE, DE FER OU DE PRASEODYME, SON PROCEDE DE PREPARATION ET SON UTILISATION EN CATALYSE POSTCOMBUSTION AUTOMOBILE (57) Abstract <p>A catalytic composition based on a cerium oxide and at least one other oxide selected from iron, manganese or praseodymium oxides. The composition may be prepared by forming a liquid mixture containing a cerium compound and at least one iron, manganese or praseodymium compound; precipitating the mixture by heating it or adding a base; recovering the precipitate and calcining it. An alternative method comprises providing a liquid mixture containing a cerium sol and at least one compound of the other element, and proceeding as before. A final method comprises impregnating a cerium oxide with a solution of at least one compound of the other element, and calcining the impregnated cerium oxide. Said composition is useful for controlling H₂S emissions in motor vehicle post-combustion catalysis.</p> (57) Abrégé <p>L'invention concerne une composition catalytique qui est caractérisée en ce qu'elle est à base d'un oxyde de cérium et d'au moins un autre oxyde choisi parmi les oxydes de fer, de manganèse et de praséodyme. Cette composition peut être préparée en formant un mélange en milieu liquide contenant un composé du cérium et au moins un composé du fer, du manganèse ou du praséodyme; en faisant précipiter le mélange par chauffage ou addition d'une base; en récupérant le précipité et en le calcinant. Un autre procédé consiste à partir d'un mélange en milieu liquide contenant un sol de cérium et au moins un composé de l'autre élément puis à procéder comme précédemment. Un dernier procédé consiste à imprégner un oxyde de cérium avec une solution d'au moins un composé de l'autre élément puis on calcine l'oxyde de cérium imprégné. La composition de l'invention permet de contrôler les émissions d'H₂S dans la catalyse de postcombustion automobile.</p>		

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brazil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovenie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

**COMPOSITION CATALYTIQUE A BASE D'OXYDE DE CERIUM ET D'OXYDE DE
MANGANESE, DE FER OU DE PRASEODYME, SON PROCEDE DE PREPARATION
ET SON UTILISATION EN CATALYSE POSTCOMBUSTION AUTOMOBILE**

5

RHONE-POULENC CHIMIE

La présente invention concerne une composition catalytique à base d'oxyde de cérium et d'oxyde de manganèse, de fer ou de praséodyme, son procédé de
10 préparation et son utilisation en catalyse postcombustion automobile.

On utilise à l'heure actuelle pour le traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne (catalyse postcombustion automobile) des catalyseurs dits multifonctionnels. Par multifonctionnels, on entend les catalyseurs capables
15 d'opérer non seulement l'oxydation en particulier du monoxyde de carbone et des hydrocarbures présents dans les gaz d'échappement mais également la réduction en particulier des oxydes d'azote également présents dans ces gaz (catalyseurs "trois voies").

Pour ce type de catalyseurs, l'oxyde de cérium est un élément couramment utilisé. Cet oxyde est généralement présent sur un support comme l'alumine.

20 Comme les carburants contiennent du soufre, l'oxyde de cérium et le support se sulfatent. Lorsque l'atmosphère du catalyseur devient réductrice, par exemple lorsque la demande de puissance du moteur cesse brusquement, les sulfates fixés sur l'oxyde et le support se réduisent en H_2S ce qui provoque l'émission d'odeurs nauséabondes.

Or, pour des raisons évidentes d'environnement, il importe de réduire ces
25 émissions d' H_2S .

Une solution proposée est d'ajouter de l'oxyde de nickel à la formulation catalytique. Cependant, dans certains pays, notamment en Europe, le nickel est proscrit par les normes en vigueur dans ce domaine technique de sorte que cette solution est
inapplicable.

30 Il existe donc un besoin réel d'une composition catalytique utilisable en catalyse postcombustion automobile qui permette le contrôle des émissions d' H_2S .

Dans ce but, la composition catalytique selon l'invention est caractérisée en ce qu'elle est à base d'un oxyde de cérium et d'au moins un autre oxyde choisi parmi les oxydes de fer, de manganèse et de praséodyme.

35 Par ailleurs, selon un premier mode de réalisation, le procédé de préparation d'une composition selon l'invention est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on prépare un mélange en milieu liquide contenant un composé du cérium et au moins un composé du fer, du manganèse ou du praséodyme;

- on chauffe ledit mélange;
- on récupère le précipité ainsi obtenu;

5 - on calcine ledit précipité.

Selon un second mode de réalisation, le procédé de préparation d'une composition selon l'invention est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on prépare un mélange en milieu liquide contenant un composé du cérium et au moins un composé du fer, du manganèse ou du praséodyme;

10 - on ajoute audit mélange un composé basique, ce par quoi on fait précipiter le mélange;

- on récupère le précipité ainsi obtenu;
- on calcine ledit précipité.

15 Selon un troisième mode de réalisation, le procédé de préparation d'une composition selon l'invention est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on prépare un mélange en milieu liquide contenant un sol de cérium et au moins un composé du fer, du manganèse ou du praséodyme;

- on sèche par atomisation le mélange ainsi obtenu;
- on calcine le produit séché.

20 Enfin, selon un quatrième mode de réalisation, le procédé de préparation d'une composition selon l'invention est caractérisé en ce qu'on imprègne un oxyde de cérium avec une solution d'au moins un composé du fer, du manganèse ou du praséodyme puis on calcine l'oxyde de cérium imprégné.

25 D'autres caractéristiques, détails et avantages de l'invention apparaîtront encore plus complètement à la lecture de la description qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets mais non limitatifs destinés à l'illustrer.

30 Comme indiqué plus haut, les compositions catalytiques de l'invention sont à base de cérium et de d'au moins un autre oxyde choisi parmi les oxydes de fer, de manganèse et de praséodyme. L'invention concerne donc les compositions à base de toutes les combinaisons possibles de ces éléments. On pourra citer plus particulièrement les compositions à base de cérium et de manganèse et à base de cérium, de fer et de praséodyme.

35 Selon une variante particulière de l'invention, les compositions présentent une phase majoritaire de type solution solide ou oxyde mixte. Selon encore une autre variante, les compositions de l'invention se présentent totalement sous forme d'une solution solide. Par solution solide, on entend que les spectres en diffraction X de ces compositions ne révèlent en effet, au sein de ces dernières, l'existence que d'une seule phase identifiable (absence de phase secondaire parasite détectable) et qui correspond

en fait à celle d'un oxyde cérique cristallisé dans le système cubique et dont les paramètres de mailles sont plus ou moins décalés par rapport à un oxyde cérique pur, traduisant ainsi l'incorporation du manganèse, du fer et/ou du praséodyme dans le réseau cristallin de l'oxyde de cérium, et donc l'obtention d'une solution solide vraie.

5 La quantité de manganèse, de fer et/ou de praséodyme dans la composition peut varier dans de large limite. Généralement, cette proportion peut aller jusqu'à un rapport massique exprimé en oxyde de ce ou ces éléments par rapport à l'oxyde de cérium de 50%. Elle est habituellement d'au moins 0,5%. Cette proportion peut ainsi être comprise entre 1 et 40% , notamment entre 1 et 20%, plus particulièrement entre 1 et 10%.

10 Selon des variantes de l'invention, la composition peut comprendre en outre du zirconium.

Les compositions de l'invention présentent après calcination 6 heures à 400°C une surface spécifique d'au moins 10m²/g, de préférence d'au moins 60m²/g et plus particulièrement d'au moins 80m²/g. On entend par surface spécifique, la surface
15 spécifique B.E.T. déterminée par adsorption d'azote conformément à la norme ASTM D 3663-78 établie à partir de la méthode BRUNAUER - EMMETT- TELLER décrite dans le périodique "The Journal of the American Society, 60, 309 (1938)".

Selon un mode de réalisation préféré de l'invention, une autre caractéristique des compositions de l'invention est leur homogénéité chimique. En effet, elles présentent
20 une homogénéité chimique telle que les domaines d'hétérogénéité sont inférieurs à 10nm². Ceci signifie qu'il n'y a pas de différence dans la composition chimique des produits de l'invention entre des zones de surface de 10nm².

Ces caractéristiques d'homogénéité sont déterminées par analyse MET-EDS. Plus particulièrement, le domaine d'hétérogénéité a été mesuré par la méthode de
25 cartographie par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) en utilisant une microsonde de microscopie électronique à transmission (MET).

Une autre caractéristique des compositions de l'invention est leur capacité à stocker l'oxygène même après exposition à des températures élevées. Ainsi, après calcination 6 heures sous air à 900°C, ces compositions présentent généralement un
30 stockage d'oxygène d'au moins 1mlO₂/g de composition, plus particulièrement d'au moins 1,5mlO₂/g.

Différents procédés de préparation peuvent être utilisés pour les compositions de l'invention.

Selon un premier mode de réalisation de l'invention, on utilise un procédé
35 caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on prépare un mélange en milieu liquide contenant un composé du cérium et au moins un composé du fer, du manganèse ou du praséodyme;
- on chauffe ledit mélange;

- on récupère le précipité ainsi obtenu;

- on calcine ledit précipité.

La première étape du procédé selon l'invention consiste donc à préparer un mélange en milieu liquide, généralement en phase aqueuse, contenant au moins un composé de cérium et au moins un composé du fer, du manganèse ou du praséodyme. Ces composés sont de préférence des composés solubles. Le mélange peut être indifféremment obtenu soit à partir de composés initialement à l'état solide que l'on introduira par la suite dans un pied de cuve d'eau, soit encore directement à partir de solutions de ces composés puis mélange, dans un ordre quelconque, desdites solutions.

A titre de composés solubles dans l'eau du cérium, on peut citer notamment les sels de cérium IV tels que nitrates ou nitrates céri-ammoniacal par exemple, qui conviennent ici particulièrement bien. De préférence, on utilise du nitrate cérique. La solution de sels de cérium IV peut contenir sans inconvénient du cérium à l'état céreux mais il est souhaitable qu'elle contienne au moins 85% de cérium IV. Une solution aqueuse de nitrate cérique peut par exemple être obtenue par réaction de l'acide nitrique sur un oxyde cérique hydraté préparé d'une manière classique par réaction d'une solution d'un sel céreux, par exemple le carbonate céreux, et d'une solution d'ammoniaque en présence d'eau oxygénée. On peut également, de préférence, utiliser une solution de nitrate cérique obtenue selon le procédé d'oxydation électrolytique d'une solution de nitrate céreux tel que décrit dans le document FR-A- 2 570 087, et qui constitue ici une matière première de choix.

On notera ici que la solution aqueuse de sels de cérium IV peut présenter une certaine acidité libre initiale, par exemple une normalité variant entre 0,1 et 4 N. Selon la présente invention, il est autant possible de mettre en oeuvre une solution initiale de sels de cérium IV présentant effectivement une certaine acidité libre comme mentionné ci-dessus, qu'une solution qui aura été préalablement neutralisée de façon plus ou moins poussée par ajout d'une base, telle que par exemple une solution d'ammoniaque ou encore d'hydroxydes d'alcalins (sodium, potassium,...), mais de préférence une solution d'ammoniaque, de manière à limiter cette acidité. On peut alors, dans ce dernier cas, définir de manière pratique un taux de neutralisation (r) de la solution initiale de cérium par l'équation suivante :

$$r = \frac{n3 - n2}{n1}$$

dans laquelle n1 représente le nombre total de moles de Ce IV présentes dans la solution après neutralisation; n2 représente le nombre de moles d'ions OH⁻

effectivement nécessaires pour neutraliser l'acidité libre initiale apportée par la solution aqueuse de sel de cérium IV, et n_3 représente le nombre total de moles d'ions OH^- apportées par l'addition de la base. Lorsque la variante "neutralisation" est mise en œuvre, on utilise dans tous les cas une quantité de base qui doit être impérativement inférieure à la quantité de base qui serait nécessaire pour obtenir la précipitation totale de l'espèce hydroxyde $\text{Ce}(\text{OH})_4$ ($r=4$). Dans la pratique, on se limite ainsi à des taux de neutralisation n'excédant pas 1, et de préférence encore n'excédant pas 0,5.

A titre de composés de fer, de manganèse ou de praséodyme utilisables dans le procédé de l'invention, on peut par exemple citer les sels d'acides inorganiques ou organiques, par exemple du type sulfate, nitrate, chlorure ou acétate. On notera que le nitrate convient particulièrement bien. Ces composés peuvent aussi être apportés sous forme de sols. Ces sols peuvent être obtenus par exemple par neutralisation par une base d'un sel de ces composés.

Les quantités de cérium, de fer, de manganèse ou de praséodyme, présentes dans le mélange doivent correspondre aux proportions stoechiométriques requises pour l'obtention de la composition finale désirée.

Le mélange initial étant ainsi obtenu, on procède ensuite, conformément à la deuxième étape du procédé selon l'invention, à son chauffage.

La température à laquelle est menée ce traitement thermique, aussi appelé thermohydrolyse, peut être comprise entre 80°C et la température critique du milieu réactionnel en particulier entre 80 et 350°C , de préférence entre 90 et 200°C .

Ce traitement peut être conduit, selon les conditions de températures retenues, soit sous pression normale atmosphérique, soit sous pression telle que par exemple la pression de vapeur saturante correspondant à la température du traitement thermique. Lorsque la température de traitement est choisie supérieure à la température de reflux du mélange réactionnel (c'est à dire généralement supérieure à 100°C), par exemple choisie entre 150 et 350°C , on conduit alors l'opération en introduisant le mélange aqueux contenant les espèces précitées dans une enceinte close (réacteur fermé plus couramment appelé autoclave), la pression nécessaire ne résultant alors que du seul chauffage du milieu réactionnel (pression autogène). Dans les conditions de températures données ci-dessus, et en milieux aqueux, on peut ainsi préciser, à titre illustratif, que la pression dans le réacteur fermé varie entre une valeur supérieure à 1 Bar (10^5 Pa) et 165 Bar ($165 \cdot 10^5$ Pa), de préférence entre 5 Bar ($5 \cdot 10^5$ Pa) et 165 Bar ($165 \cdot 10^5$ Pa). Il est bien entendu également possible d'exercer une pression extérieure qui s'ajoute alors à celle consécutive au chauffage.

Le chauffage peut être conduit soit sous atmosphère d'air, soit sous atmosphère de gaz inerte, de préférence l'azote.

La durée du traitement n'est pas critique, et peut ainsi varier dans de larges limites, par exemple entre 1 et 48 heures, de préférence entre 2 et 24 heures. De même, la montée en température s'effectue à une vitesse qui n'est pas critique, et on peut ainsi atteindre la température réactionnelle fixée en chauffant le milieu par exemple entre 30 minutes et 4 heures, ces valeurs étant données à titre tout à fait indicatif.

A l'issue de l'étape de chauffage, on récupère un précipité solide qui peut être séparé de son milieu par toute technique classique de séparation solide-liquide telle que par exemple filtration, décantation, essorage ou centrifugation.

Si nécessaire, on peut introduire, avant et/ou après l'étape de chauffage, une base telle que par exemple une solution d'ammoniaque, dans le milieu de précipitation. Ceci permet d'augmenter les rendements de récupération en l'espèce précipitée.

Il est aussi possible d'ajouter de la même façon, avant et/ou après l'étape de chauffage, de l'eau oxygénée soit seule soit aussi en combinaison avec la base.

On notera qu'il est bien entendu possible de répéter une ou plusieurs fois, à l'identique ou non, une étape de chauffage/précipitation telle que ci-dessus définie, en mettant alors en oeuvre par exemple des cycles de traitements thermiques.

Le produit tel que récupéré peut ensuite être soumis à des lavages à l'eau et/ou à l'ammoniaque, à une température comprise entre la température ambiante et la température d'ébullition. Pour éliminer l'eau résiduelle, le produit lavé peut enfin, éventuellement, être séché, par exemple à l'air, et ceci à une température qui peut varier entre 80 et 300°C, de préférence entre 100 et 150°C, le séchage étant poursuivi jusqu'à l'obtention d'un poids constant.

Dans une dernière étape du procédé, le précipité récupéré, après éventuellement lavage et/ou séchage, est ensuite calciné. Cette calcination est effectuée à une température comprise généralement entre 200 et 1200°C et de préférence entre 300 et 900°C. Cette température de calcination doit être suffisante pour transformer les précurseurs en oxydes, et elle est aussi choisie en fonction de la température d'utilisation ultérieure de la composition catalytique et en tenant compte du fait que la surface spécifique du produit est d'autant plus faible que la température de calcination mise en oeuvre est plus élevée. La durée de la calcination peut quant à elle varier dans de larges limites, par exemple entre 1 et 24 heures, de préférence entre 4 et 10 heures. La calcination est généralement opérée sous air, mais une calcination menée par exemple sous gaz inerte n'est bien évidemment pas exclue.

Selon un second mode de réalisation, le procédé de préparation d'une composition selon l'invention est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- on prépare un mélange en milieu liquide contenant un composé du cérium et au moins un composé du fer, du manganèse ou du praséodyme;

- on met en présence ledit mélange avec un composé basique, ce par quoi on fait précipiter le mélange;

- on récupère le précipité ainsi obtenu;
- on calcine ledit précipité.

5 Tout ce qui a été dit plus haut dans la description du premier mode de réalisation pour la préparation du mélange en milieu liquide s'applique aussi ici.

On ajoutera toutefois qu'il est aussi possible d'utiliser un sol de cérium.

Les sols de cérium peuvent être obtenus par toute technique appropriée, en particulier, mais non limitativement, selon les méthodes décrites dans les demandes de
10 brevets FR-A- 2 583 735, FR-A- 2 583 736, FR-A- 2 583 737, FR-A- 2 596 380, FR-A- 2 596 382, FR-A- 2 621 576 et FR-A- 2 655 972 qui sont toutes au nom de la Demanderesse, et dont les enseignements sont ici inclus à titre de référence.

Selon la présente invention, on peut mettre en oeuvre des sols de cérium dont la
15 taille moyenne telle que déterminée par diffusion quasi-élastique de la lumière peut varier de 3 nm à 100 nm, de préférence entre 5 et 50 nm.

Il est à noter qu'il est possible aussi de partir de solutions de sels céreux et de manganèse II ou de fer III. On ajoute dans ce cas au mélange de départ un agent oxydant tel que l'eau oxygénée.

Dans la deuxième étape de ce second mode de réalisation de l'invention, on met
20 en présence ledit mélange avec un composé basique. On peut utiliser comme base ou composé basique les produits du type hydroxyde. On peut citer les hydroxydes d'alcalins ou d'alcalino-terreux. On peut aussi utiliser les amines secondaires, tertiaires ou quaternaires. Toutefois, les amines et l'ammoniaque peuvent être préférés dans la mesure où ils diminuent les risques de pollution par les cations alcalins ou alcalino
25 terreux. On peut aussi mentionner l'urée. L'ordre d'introduction des réactifs peut être quelconque, le composé basique pouvant être introduit dans le mélange ou inversement ou encore les réactifs pouvant être introduits simultanément dans le réacteur.

L'addition peut être effectuée en une seule fois, graduellement ou en continu, et elle est de préférence réalisée sous agitation. Cette opération peut être conduite à une
30 température comprise entre la température ambiante (18 - 25°C) et la température de reflux du milieu réactionnel, cette dernière pouvant atteindre 120°C par exemple. Elle est de préférence conduite à température ambiante.

A la fin de l'addition de la solution basique, on peut éventuellement maintenir encore le milieu de réaction sous agitation pendant quelque temps, et ceci afin de
35 parfaire la précipitation.

A l'issue de l'étape de précipitation, on récupère une masse d'un précipité solide qui peut être séparé de son milieu par toute technique classique.

Les étapes de lavage et de calcination sont ensuite conduites de la même façon que celle décrite pour le premier mode de réalisation.

Selon un troisième mode de réalisation, le procédé de préparation d'une composition selon l'invention est caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- 5 - on prépare un mélange en milieu liquide contenant un sol de cérium et au moins un composé du fer, du manganèse ou du praséodyme;
- on sèche par atomisation le mélange ainsi obtenu;
- on calcine le produit séché.

10 Pour ce qui concerne la première étape de ce troisième mode de réalisation de l'invention, tout ce qui a été décrit plus haut à ce sujet pour les modes précédents s'applique aussi ici. On ajoutera que les éléments autres que le cérium peuvent éventuellement être apportés aussi sous forme de sol.

15 La deuxième étape du procédé de ce troisième mode est un séchage par atomisation, c'est à dire par pulvérisation du mélange dans une atmosphère chaude (spray-drying). L'atomisation peut être réalisée au moyen de tout pulvérisateur connu en soi, par exemple par une buse de pulvérisation du type pomme d'arrosoir ou autre. On peut également utiliser des atomiseurs dits à turbine. Sur les diverses techniques de pulvérisation susceptibles d'être mises en oeuvre dans le présent procédé, on pourra se référer notamment à l'ouvrage de base de MASTERS intitulé "SPRAY-DRYING"

20 (deuxième édition, 1976, Editions Gerge Godwin - London).

 On notera que l'on peut également mettre en oeuvre l'opération d'atomisation-séchage au moyen d'un réacteur "flash", par exemple du type mis au point par la Demanderesse et décrit notamment dans les demandes de brevet FR-A-2 257 326 FR-A-2 419 754 et FR-A-2 431 321. Dans ce cas, les gaz traitants (gaz chauds) sont

25 animés d'un mouvement hélicoïdal et s'écoulent dans un puits-tourbillon. Le mélange à sécher est injecté suivant une trajectoire confondue avec l'axe de symétrie des trajectoires hélicoïdales desdits gaz, ce qui permet de transférer parfaitement la quantité de mouvement des gaz au mélange à traiter. Les gaz assurent ainsi en fait une double fonction : d'une part la pulvérisation, c'est à dire la transformation en fines gouttelettes,

30 du mélange initial, et d'autre part le séchage des gouttelettes obtenues. Par ailleurs, le temps de séjour extrêmement faible (généralement inférieur à 1/10 de seconde environ) des particules dans le réacteur présente pour avantage, entre autres, de limiter d'éventuels risques de surchauffe par suite d'un contact trop long avec les gaz chauds.

 Selon les débits respectifs des gaz et du mélange à sécher, la température

35 d'entrée des gaz dans le réacteur "flash" est comprise entre 400 et 900°C et plus particulièrement entre 600 et 800°C, la température du solide séché entre 100 et 250°C, de préférence entre 125 et 200°C.

A l'issue de cette étape de séchage, on obtient un produit sec qui peut éventuellement être calciné de la même manière que celle décrite pour les modes de réalisation précédents.

Les trois modes de réalisations décrits ci-dessus constituent les procédés préférés pour obtenir les compositions de l'invention à grande homogénéité chimique décrites plus haut.

Selon un quatrième mode de réalisation, le procédé de préparation d'une composition selon l'invention est caractérisé en ce qu'on imprègne un oxyde de cérium avec une solution d'au moins un composé du fer, du manganèse ou du praséodyme puis on calcine l'oxyde de cérium imprégné.

Les oxydes cériques utilisables dans l'invention sont des produits déjà bien connus en soi et ils ont été largement décrits dans la littérature, notamment dans de nombreux brevets ou demandes de brevet. Ils sont également disponibles dans le commerce.

Ils peuvent être préparés notamment par chauffage à l'air entre 400 et 1000°C d'un hydroxyde cérique ou de certains sels oxygénés tels que nitrates, sulfates, carbonates, oxalates ou acétates (cf. Paul PASCAL, "Nouveau Traité de Chimie Minérale", Tome VII, p. 777, (1959)), l'hydroxyde cérique pouvant se trouver sous forme de précipités ou de suspensions colloïdales. Il peut aussi s'agir des oxydes de cérium tels que décrits dans les demandes de brevet FR-A-2559754, FR-A-2640954 ou EP-A-300852 notamment.

Les oxydes cériques mis en oeuvre de préférence présentent une surface spécifique d'au moins 10 m²/g, plus particulièrement supérieure à 80 m²/g et plus avantageusement encore comprise entre 80 et 300 m²/g.

Il peut être avantageux dans certaines applications de les mettre en forme en effectuant une agglomération des particules les constituant selon des techniques bien connues d'extrusion, ou de pastillage par pression, par exemple.

Comme indiqué ci-avant, on effectue ensuite un mélange par imprégnation de l'oxyde cérique à l'aide d'une solution d'un composé du manganèse, du fer et/ou du praséodyme. Ce ou ces composés sont choisis parmi ceux décomposables thermiquement en oxyde et que l'on dénommera de manière simplifiée précurseur d'oxyde.

A titre de précurseurs d'oxydes convenables, on peut citer les sels d'acides organiques ou inorganiques comme les nitrates, les chlorures, les sulfates, les acétates par exemple. Les nitrates constituent les précurseurs préférés.

Selon une variante préférée de ce quatrième mode de réalisation du procédé selon l'invention, l'imprégnation est réalisée "à sec", c'est à dire que le volume total de solution utilisée est approximativement égal au volume poreux total développé par

l'oxyde cérique. Concernant la détermination de ce volume poreux, elle peut être réalisée selon la méthode connue au porosimètre à mercure ou bien par mesure de la quantité d'eau absorbée par un échantillon.

Il est toutefois également possible d'imprégner le support par trempage de celui-ci dans la solution du ou des précurseurs d'oxyde et d'éliminer l'excès de solution par égouttage.

Dans une deuxième étape, on sèche l'oxyde cérique imprégné pour éliminer l'eau, en laissant ainsi les précurseurs d'oxydes sous une forme dispersée de manière homogène et intime dans, ou à la surface de, l'oxyde cérique.

Le séchage est le plus souvent effectué à l'air, à une température qui peut varier entre 80 et 300°C et choisie de préférence entre 100 et 150°C. Le séchage est poursuivi jusqu'à l'obtention d'un poids constant. Généralement, la durée du séchage est comprise entre 1 et 24 heures.

Enfin, dans une troisième étape, on calcine l'oxyde cérique imprégné dans les mêmes conditions que celles décrites précédemment.

Les compositions de l'invention telles qu'obtenues dans les procédés décrits plus haut se présentent sous forme de poudres mais elles peuvent éventuellement être mise en forme pour se présenter sous forme de granulés, billes, cylindres ou nids d'abeille de dimensions variables. Ces compositions peuvent être appliquées sur tout support utilisé habituellement dans le domaine de la catalyse, comme, par exemple, ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 ou SiO_2 . Les compositions peuvent aussi être utilisées dans des systèmes catalytiques comprenant un revêtement (wash coat) à base de ces compositions, sur un substrat du type par exemple monolithe métallique ou en céramique. Le revêtement peut comporter lui aussi un support du type de ceux mentionnés plus haut.

L'invention concerne aussi l'utilisation d'une composition ou d'un système catalytique tels que décrits plus haut à la fabrication de catalyseur pour post combustion automobile.

Enfin, l'invention concerne l'utilisation de ces compositions ou de ces systèmes catalytiques à la catalyse de post combustion automobile, notamment en vue du contrôle des émissions d' H_2S .

L'invention couvre donc un procédé de traitement des gaz d'échappement des moteurs à combustion interne, en particulier des moteurs d'automobiles, notamment en vue du contrôle des émissions d' H_2S et qui est caractérisé en ce que l'on utilise comme catalyseur une composition telle que décrite ci-dessus.

Dans le cas de ces utilisations en catalyse, les compositions de l'invention peuvent être employées en combinaison avec des métaux précieux. La nature de ces métaux et les techniques d'incorporation de ceux-ci dans ces compositions sont bien connues de l'homme du métier. Par exemple, les métaux peuvent être le platine, le rhodium, le

palladium, le ruthenium ou l'iridium, ils peuvent notamment être incorporés aux compositions par imprégnation.

Des exemples non limitatifs vont maintenant être donnés.

5 Exemple 1

Cet exemple illustre la synthèse d'un oxyde de cérium et de manganèse dans les proportions en poids CeO_2 90%, MnO_2 10%.

10 Dans les proportions stoechiométriques requises pour l'obtention de l'oxyde ci-dessus, on mélange une première solution de nitrate de manganèse avec une deuxième solution de nitrate cérique dont l'acidité libre initiale a été préalablement neutralisée par ajout d'ammoniaque jusqu'à l'obtention d'un taux de neutralisation r (tel que défini ci-dessus dans la description) égal à 0,5.

15 Le mélange ainsi obtenu est ensuite placé dans un autoclave pour y subir un traitement thermique à 150°C pendant 4 heures, sous agitation mécanique constante du milieu.

A l'issue de ce traitement, on introduit dans la suspension obtenue une solution d'ammoniaque de manière à porter le pH à 9, le tout étant ensuite agité pendant 30 minutes pour homogénéisation.

20 On récupère alors par décantation et soutirage des eaux-mères un précipité qui est ensuite remis en suspension dans de l'eau. Cette suspension est alors chauffée à 100°C pendant 1 heure.

Le produit est à nouveau filtré puis séché par atomisation à 110°C .

Le produit séché est enfin calciné sous air pendant 6 heures à 400°C . La surface spécifique du produit obtenu est de $95\text{m}^2/\text{g}$.

25 Le diagramme de diffraction RX du produit montre la présence d'une phase cubique très majoritaire cristallisée dans le système CeO_2 . L'analyse MET-EDS montre une hétérogénéité inférieure à 10nm^2 .

30 Exemple 2

Cet exemple concerne la synthèse d'un oxyde de cérium, de fer et de praséodyme dans les proportions en poids CeO_2 80%, Fe_2O_3 10% et Pr_6O_{11} 10%.

On prépare des solutions de nitrate de fer, de praséodyme et de nitrate cérique avec les proportions requise pour obtenir la composition finale désirée.

35 Dans une première étape, on introduit la solution de nitrate de fer dans le réacteur. Cette solution est ensuite préneutralisée par de l'ammoniaque jusqu'à $r=0,5$, r étant défini ici pour le fer de la même manière que celle donnée plus haut pour le cérium. Ceci permet de former in situ une solution colloïdale d'oxyde de fer.

On ajoute ensuite la solution de nitrate cérique dont l'acidité libre initiale a été préalablement neutralisée par ajout d'ammoniaque jusqu'à $r=0$ puis la solution de nitrate de praséodyme.

- 5 Le mélange ainsi obtenu est ensuite placé en autoclave. La suite du traitement est identique à celui décrit dans l'exemple 1. Le produit calciné sous air pendant 6 heures à 450°C présente une surface de $105\text{m}^2/\text{g}$. L'analyse MET-EDS montre une hétérogénéité inférieure à 10nm^2 .

10

Exemple 3

Cet exemple illustre la synthèse par coprécipitation d'un oxyde de cérium et de manganèse dans les proportions en poids CeO_2 90%, MnO_2 10%.

- 15 On prépare un mélange de nitrate céreux et de nitrate de manganèse dans les proportions nécessaires pour obtenir la composition finale. On ajoute à ce mélange de l'eau oxygénée de façon à assurer l'oxydation de Ce III en Ce IV et de Mn II en Mn IV. La quantité d'eau oxygénée est excédentaire de 10% par rapport à la quantité stœchiométrique nécessaire pour cette oxydation. On introduit le tout dans un pied de cuve d'ammoniaque sous agitation mécanique.

- 20 On récupère alors par filtration un précipité qui est ensuite lavé puis remis en suspension dans un excès d'eau puis filtré à nouveau.

Le produit calciné sous air pendant 6 heures à 400°C présente une surface de $99\text{m}^2/\text{g}$. L'analyse MET-EDS montre une hétérogénéité inférieure à 10nm^2 .

25

Exemple 4

Cet exemple illustre la synthèse d'un oxyde de cérium et de praséodyme dans les proportions en poids CeO_2 95%, Pr_6O_{11} 5%.

- 30 On procède comme dans l'exemple 1 avec les proportions requise pour obtenir la composition finale désirée.

Le produit après calcination sous air pendant 6 heures à 400°C présente une surface spécifique de $149\text{m}^2/\text{g}$.

Exemple 5

35 Cet exemple illustre les propriétés des compositions de l'invention dans le contrôle des émissions d' H_2S .

Préparation des catalyseurs :

Pour la conduite du test permettant de quantifier la quantité de H_2S émise qui sera décrit ci-dessous, les échantillons doivent être imprégnés de platine. L'imprégnation du platine sur les oxydes à base de cérium est conduite de la façon

5 suivante :

- 10 g d'oxyde au préalablement calciné à $500^\circ C$ sous air pendant 6 heures sont placés dans un bécher;

- puis 0,1 g de platine est introduit à partir d'une solution aqueuse d'acide hexachloroplatinique à 3,74 g/l.

10 Après trois heures d'agitation à température ambiante, on centrifuge à 1500 tr/min. pendant 15 minutes la suspension, puis le solide récupéré est séché à $120^\circ C$ pendant 12 heures, puis calciné à $480^\circ C$ pendant 6 heures sous air.

Description du test permettant de quantifier la quantité de H_2S émise :

15 Un échantillon de 0,1 g d'oxyde platiné selon la méthode décrite plus haut est activé "in situ" jusqu'à $450^\circ C$ sous un balayage d'un mélange 5% en volume d'hydrogène dans de l'azote avec une rampe de montée de $10^\circ C$ par minute. Le débit total gazeux est de 30 l/h et le test fonctionne à la pression atmosphérique. Une purge d'azote est alors effectuée pendant 10 minutes, puis le catalyseur est soumis à un flux

20 gazeux qui renferme de l'oxygène, du dioxyde de soufre et de l'azote pendant 30 minutes. La composition volumique du mélange est la suivante :

- O_2 : 4,5%
- SO_2 : 54 ppm
- N_2 : 95,33%

25 Après cette période de sulfatation, une purge d'azote sous 30 l/h est effectuée pendant 10 minutes. Le catalyseur est ensuite soumis à un balayage d'un mélange 2% en volume d'hydrogène dans l'azote pendant 20 minutes sous un débit total de mélange de 30 l/h. La quantité de H_2S émise lors de cette période de réduction est déterminée en continu à l'aide d'un analyseur UV Hartmann et Braun Radas 2. Ce cycle de

30 sulfatation/réduction peut être répété.

La quantité totale de H_2S désorbée du catalyseur à $450^\circ C$ est déterminée par intégration de la courbe : concentration H_2S dans le gaz en sortie de réacteur = $f(t)$ ou t est le temps. Les résultats sont exprimés en μ mole de H_2S désorbée pour 1 g d'oxyde platiné introduit dans le test.

35

Description du test permettant de quantifier le stockage de l'oxygène

Le pouvoir tampon d'une composition vis-à-vis de l'oxygène est évalué par sa capacité à stocker l'oxygène en milieu oxydant et à le restituer en milieu réducteur. Le

test évalue la capacité de la composition à oxyder successivement des pulses d'oxygène puis de monoxyde de carbone. La méthode employée est dite alternée.

5 Le gaz porteur est de l'hélium pur à un débit de 10l/h. Les injections se font par l'intermédiaire de boucle contenant 16ml de gaz. Les pulses de CO sont effectués en utilisant un mélange gazeux contenant 5% de CO dilué dans l'hélium tandis que les pulses d'O₂ se font à partir d'un mélange gazeux contenant 2,5% d'O₂ dilué dans l'hélium. L'analyse des gaz est effectuée par chromatographie à l'aide d'un détecteur de conductivité thermique.

10 La quantité d'oxygène consommée ou la proportion de CO transformée permet de déterminer la capacité de stockage d'oxygène. La valeur caractéristique du pouvoir de stockage d'oxygène est exprimée en ml d'oxygène par gramme de produit introduit et elle est mesurée à 400°C. Les mesures de pouvoir de stockage d'oxygène données dans le tableau qui suit sont faites sur des produits prétraités à 900°C sous air pendant 6 heures dans un four à moufle.

15

Résultats :

Essais	µmole de H ₂ S désorbée pour m ² d'oxyde platiné introduit dans le test	Stockage d'oxygène
1 CeO ₂ comparatif	1,5	0,8
2 Produit de l'exemple 1	0,2	2,1
3 Produit de l'exemple 2	0,3	3,9
4 Produit de l'exemple 3	0,25	2
5 Produit de l'exemple 4	1,3	1,8

20 Le produit de l'essai 1 est un oxyde préparé par thermohydrolyse d'une solution d'un sel de cérium IV en présence d'une base. Il a une surface spécifique de 100m²/g après calcination 6 heures à 600°C.

REVENDICATIONS

- 1- Composition catalytique caractérisée en ce qu'elle est à base d'un oxyde de cérium et d'au moins un autre oxyde choisi parmi les oxydes de fer, de manganèse et de praséodyme.
- 2- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend en outre du zirconium.
- 3- Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce qu'elle présente une teneur en fer, manganèse et praséodyme, exprimée en oxyde de ce ou ces éléments par rapport à l'oxyde de cérium, d'au plus 50% et d'au moins 0,5%.
- 4- Composition selon l'une des revendications précédentes, caractérisée en ce qu'elle présente un stockage d'oxygène d'au moins 1mlO₂/g de composition, plus particulièrement d'au moins 1,5mlO₂/g.
- 5- Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- on prépare un mélange en milieu liquide contenant un composé du cérium et au moins un composé du fer, du manganèse ou du praséodyme;
 - on chauffe ledit mélange;
 - on récupère le précipité ainsi obtenu;
 - on calcine ledit précipité.
- 6- Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- on prépare un mélange en milieu liquide contenant un composé du cérium et au moins un composé du fer, du manganèse ou du praséodyme;
 - on met en présence ledit mélange et un composé basique, ce par quoi on fait précipiter le mélange;
 - on récupère le précipité ainsi obtenu;
 - on calcine ledit précipité.
- 7- Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- on prépare un mélange en milieu liquide contenant un sol de cérium et au moins un composé du fer, du manganèse ou du praséodyme;

~~- on sèche par atomisation le mélange ainsi obtenu;~~

~~- on calcine le produit séché.~~

5 8- Procédé de préparation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on imprègne un oxyde de cérium avec une solution d'au moins un composé du fer, du manganèse ou du praséodyme puis on calcine l'oxyde de cérium imprégné.

10 9- Procédé selon la revendication 5, caractérisée en ce qu'on ajoute une base au mélange précité avant et/ou après le chauffage.

10- Procédé selon la revendications 5 ou 9, caractérisé en ce qu'on ajoute de l'eau oxygénée au mélange précité avant et/ou après le chauffage.

15 11- Système catalytique caractérisé en ce qu'il comprend un revêtement à base d'une composition selon l'une des revendications 1 à 4 sur un substrat.

20 12- Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 4 ou d'un système catalytique selon la revendication 11 à la fabrication de catalyseur pour post combustion automobile.

13- Utilisation d'une composition selon l'une des revendications 1 à 4 ou d'un système catalytique selon la revendication 11 dans la catalyse de post combustion automobile, notamment en vue du contrôle des émissions d'H₂S.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No
PCT/FR 96/00039A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 B01J23/83 B01J23/34 B01J23/10

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,4 499 324 (GAFFNEY ANNE M) 12 February 1985 see example 2	1,3,8
X	EP,A,0 588 691 (RHONE POULENC CHIMIE) 23 March 1994 see claims 1-6,27 see example 3; table 2 see page 7, line 32 - line 41	1,3,5, 11-13
X	EP,A,0 514 177 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 19 November 1992 see example 15 see claims 1,6,7	1-3,5-7, 9
A	EP,A,0 525 677 (DAIHATSU MOTOR COMPANY LTD ;TOYODA CHUO KENKYUSHO KK (JP)) 3 February 1993	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 April 1996

Date of mailing of the international search report

13-05-1996

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Thion, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 96/00039

C (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>EP, A, 0 624 399 (INST FRANCAIS DU PETROL) 17 November 1994</p> <p>-----</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/00039

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4499324	12-02-85	AU-B- 595713	05-04-90
		AU-B- 1743388	01-09-88
		AU-B- 4230185	15-11-85
		CA-A- 1250316	21-02-89
		EP-A,B 0179131	30-04-86
		GB-A,B 2167766	04-06-86
		GB-A,B 2192894	27-01-88
		JP-B- 6008254	02-02-94
		JP-T- 61501850	28-08-86
		WO-A- 8504866	07-11-85
EP-A-0588691	23-03-94	FR-A- 2695574	18-03-94
		AU-B- 662652	07-09-95
		AU-B- 4620393	24-03-94
		BR-A- 9303789	07-06-94
		CA-A- 2106117	16-03-94
		FI-A- 934027	16-03-94
		JP-A- 6211525	02-08-94
		NO-A- 933255	16-03-94
		ZA-A- 9306726	23-05-94
EP-A-0514177	19-11-92	JP-A- 5212389	24-08-93
		JP-A- 5076878	30-03-93
		JP-A- 5115886	14-05-93
		CA-A- 2068680	15-11-92
		CN-A- 1067188	23-12-92
		US-A- 5374599	20-12-94
		US-A- 5399541	21-03-95
		JP-A- 5138027	01-06-93
EP-A-0525677	03-02-93	JP-A- 6106062	19-04-94
		JP-A- 5031367	09-02-93
		DE-D- 69206707	25-01-96
EP-A-0624399	17-11-94	FR-A- 2705253	25-11-94
		JP-A- 7008806	13-01-95

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 96/00039

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 B01J23/83 B01J23/34 B01J23/10

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 B01J

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US,A,4 499 324 (GAFFNEY ANNE M) 12 Février 1985 voir exemple 2 ---	1,3,8
X	EP,A,0 588 691 (RHONE POULENC CHIMIE) 23 Mars 1994 voir revendications 1-6,27 voir exemple 3; tableau 2 voir page 7, ligne 32 - ligne 41 ---	1,3,5, 11-13
X	EP,A,0 514 177 (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 19 Novembre 1992 voir exemple 15 voir revendications 1,6,7 ---	1-3,5-7, 9
A	EP,A,0 525 677 (DAIHATSU MOTOR COMPANY LTD ;TOYODA CHUO KENKYUSHO KK (JP)) 3 Février 1993 ---	
	-/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie construisant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

24 Avril 1996

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

13-05-1996

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5811 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Thion, M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 96/00039

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP, A, 0 624 399 (INST FRANCAIS DU PETROL) 17 Novembre 1994 -----	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale No

PCT/FR 96/00039

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US-A-4499324	12-02-85	AU-B- 595713	05-04-90
		AU-B- 1743388	01-09-88
		AU-B- 4230185	15-11-85
		CA-A- 1250316	21-02-89
		EP-A,B 0179131	30-04-86
		GB-A,B 2167766	04-06-86
		GB-A,B 2192894	27-01-88
		JP-B- 6008254	02-02-94
		JP-T- 61501850	28-08-86
		WO-A- 8504866	07-11-85

EP-A-0588691	23-03-94	FR-A- 2695574	18-03-94
		AU-B- 662652	07-09-95
		AU-B- 4620393	24-03-94
		BR-A- 9303789	07-06-94
		CA-A- 2106117	16-03-94
		FI-A- 934027	16-03-94
		JP-A- 6211525	02-08-94
		NO-A- 933255	16-03-94
		ZA-A- 9306726	23-05-94

EP-A-0514177	19-11-92	JP-A- 5212389	24-08-93
		JP-A- 5076878	30-03-93
		JP-A- 5115886	14-05-93
		CA-A- 2068680	15-11-92
		CN-A- 1067188	23-12-92
		US-A- 5374599	20-12-94
		US-A- 5399541	21-03-95
		JP-A- 5138027	01-06-93

EP-A-0525677	03-02-93	JP-A- 6106062	19-04-94
		JP-A- 5031367	09-02-93
		DE-D- 69206707	25-01-96

EP-A-0624399	17-11-94	FR-A- 2705253	25-11-94
		JP-A- 7008806	13-01-95

JAPANESE PATENT OFFICE -- Patent Abstracts of Japan

Publication Number: 62071536 A

Date of Publication: 1987.04.02

Int.Class: B01J 23/56

Date of Filing: 1985.09.24

Applicant: MAZDA MOTOR CORP
TOKYO ROKI KK

Inventor: KURITA HIDEAKI
OKUBO KENJI

IHARA KAZUNORI

YAZAKI SHIGERU

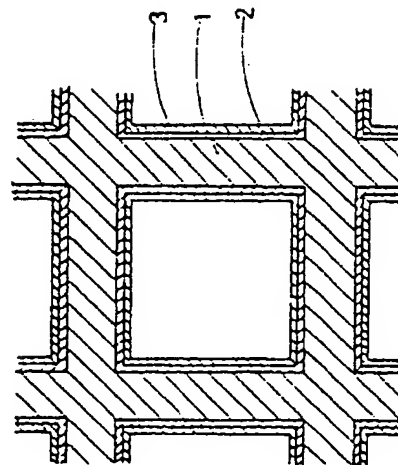
YOSHINO YASUTAKA

CATALYST FOR CLEANING UP EXHAUST
GAS OF ENGINE

Abstract:

PURPOSE: To obtain a catalyst having excellent oxidation performance and heat resistance for cleaning up of an exhaust gas by providing a coating layer contg. a large amt. of an oxygen storage capability lending agent (OSC agent) and slight amt. of palladium atop of a catalyst layer contg. a catalyst component consisting of a noble metal or base metal.

CONSTITUTION: This invention relates to the ternary catalyst for the exhaust gas discharged from an internal-combustion engine, more particularly automobile, in which the catalyst layer 2 contg. the catalyst component consisting of platinum and/or rhodium is deposited on a catalyst carrier 1 and the coating layer 3 of alumina contg. 50W95wt% oxide such as cerium oxide or nickel oxide acting as the oxygen storage capability lending agent and slight amt. of palladium is provided on the catalyst layer 2. Then the performance for cleaning up the exhaust gas is improved and the heat resistance is obtd. without the formation of a compd. by the active component and the OSC agent.



COPYRIGHT: (C)1987,JPO & Japio